

大吉山花岗岩体黑云母地球化学 特征及其成岩成矿意义

蒋国豪^{1,2}, 胡瑞忠¹, 谢桂青¹, 赵军红¹

1. 中国科学院地球化学研究所 矿床重点实验室, 贵州 贵阳 550002;
2. 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 江苏 南京 210093

【摘要】 通过对大吉山花岗岩中黑云母化学成分特征的研究,发现大吉山黑云母花岗岩体中黑云母属铁镁黑云母,而二云母花岗岩中黑云母属富铁黑云母。黑云母花岗岩是壳幔混合的产物,而Ⅱ阶段二云母花岗岩属壳源花岗岩。大吉山黑云母花岗岩成岩过程中可能存在玄武岩岩浆的底侵作用,这种底侵作用可能是大吉山钨矿成岩成矿的地球动力学背景之一。大吉山花岗岩体在演化过程中存在流体分异作用,与二云母花岗岩共存的流体更富氟,可能这种富氟和钨等成矿元素的热液流体形成了著名的大吉山钨矿。

【关键词】 大吉山钨矿;花岗岩;黑云母;地球化学;流体分异

中图分类号:P619.22·2 文献标识码:A

文章编号:1001-6872(2005)01-0058-04

通过对花岗岩中黑云母成分特征研究,可以探讨研究其成因类型、源区性质以及成岩环境。Abdel-Rahman 认为黑云母的成分与岩浆成因类型有一定的关系^[1],并且利用黑云母的主要氧化物成分相关图来区分 3 类花岗岩(A 非造山碱性花岗岩;P 过铝质花岗岩;C 俯冲带花岗岩)。同时黑云母中矿化剂元素(F,Cl)的含量可以反映热液流体成分变化^[2,3]。

大吉山复式花岗岩为燕山早期产物,在时间和空间上都与大吉山钨矿有着密切的联系。大吉山岩体 I 阶段黑云母花岗岩出露于大吉山钨矿北的大吉山镇,其中黑云母含量约 15%,直径 2 mm 左右,自形程度好,呈绿色—褐黄色—棕褐色多色性,极少颗粒绿泥石化,有的与褐帘石等一些副矿物密切共生。Ⅱ阶段二云母花岗岩主要由钻孔揭露,其中黑云母含量较少,呈细片状分布,具有褐色—浅黄色多色性。Ⅲ阶段白云母花岗岩中基本上没有黑云母矿物。

选择大吉山岩体 I,Ⅱ阶段的黑云母进行电子探针成分分析,进而研究大吉山岩体成因类型、源区性质、成岩环境以及与熔体共存的流体性质,并探讨矿化剂元素 F,Cl 在岩浆演化过程中对钨活化迁移的地球化学作用。

1 黑云母的化学成分

黑云母化学成分电子探针分析在南京大学内生金属成矿机制研究国家重点实验室完成,仪器为 JEOL JXA8800。工作条件是:电压 15 kV,电流 2×10^{-8} A。主要标样有:角闪石、铁橄榄石、橄榄石、正长石、黄玉。

对分析数据处理过程中的 FeO 和 Fe₂O₃ 用电价差值法^[4]计算所得,化学成分见表 1,在计算黑云母结构式时以(O,OH,F/2,Cl/2)为 24 计算的阳离子数。从表 1 中可以了解随着岩浆演化,大吉山岩体

收稿日期:2004-09-30; 改回日期:2005-01-08

基金项目:国家杰出青年基金(49925309)

作者简介:蒋国豪,男,30,博士,地球化学专业,研究方向:岩石学及同位素地球化学。

黑云母的演化特点: SiO_2 , K_2O 略有减小, MgO 含量明显降低, 而 Al_2O_3 , Na_2O , Cl 含量略有增加, ΣFe , MnO , F 明显升高, 特别是 I 阶段二云母花岗岩 (DW38) 中, FeO 明显升高而 Fe_2O_3 明显降低, 反映 I 阶段二云母花岗岩的成岩环境更具还原性。

2 黑云母的类型

将计算结果投影到黑云母 $\text{Mg}-(\text{Al}^{\text{VI}} + \text{Ti})-(\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+})$ 三角图解^[6]中(图 1), 可见该岩体中 I 阶段黑云母花岗岩中黑云母为铁镁黑云母, I 阶段花岗岩中黑云母为富铁黑云母并且靠近铁叶云母区域。可以看出随着岩浆演化, 花岗岩中黑云母的 FeO (总铁) 含量增加而 MgO 含量降低, 逐渐向铁叶云母演化。大吉山 I, II 阶段黑云母 MF 值分别为 0.50 (平均值) 和 0.25, 与华南花岗岩含镁系数 (0.05~0.4) 一致。在 $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn})-\text{Si}$ 的岩石成因相关图^[7] (图 2) 中, 二云母花岗岩落入华南改造型花岗岩中, 但是 I 阶段黑云母花岗岩分布在华南同熔型花岗岩区, 靠近华南改造型花岗岩区域。从八面体中镁离子数特征^[8]说明两类花岗岩都具有华南改造型花岗岩特征。

3 黑云母结晶的物理化学条件

在反映黑云母组成与氧缓冲剂关系的 $\text{Mg}-\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ 图解^[9] (图 3) 中, 大吉山复式岩体 I 阶段黑云母花岗岩黑云母位于 $\text{Ni}-\text{NiO}$ 与 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}_3\text{O}_4$ 两种缓冲剂线之间, 说明其结晶过程是在两种氧缓冲剂控制的氧逸度条件下进行的。而 II 阶段二云母花岗岩却落在 $\text{Ni}-\text{NiO}$ 和 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4-\text{SiO}_2-\text{Fe}_3\text{O}_4$ 之间, 说明 I 阶段花岗岩黑云母结晶时的氧逸度受 $\text{Ni}-\text{NiO}$ 和 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4-\text{SiO}_2-\text{Fe}_3\text{O}_4$ 缓冲条件制约。

在 Wones, Eugter^[9] 实验研究得出的 $P_{\text{H}_2\text{O}} =$

表 1 大吉山花岗岩类黑云母成分 $w(\text{B})/\%$, 结晶温度及氧逸度条件
Table 1 The biotite compositions from the granite of the Dajishan complex (in percentage)

分析方法	成分	DW1(4)	DW2(6)	DW3(3)	DW4(3)	WR-13 ³	DW38(2)	
电子探针分析成分	SiO_2	38.97	37.13	37.36	37.91	35.51	36.32	
	TiO_2	2.43	1.70	2.37	2.64	2.29	2.05	
	Al_2O_3	16.17	17.01	16.29	16.27	14.84	17.96	
	FeO	13.88	13.75	15.12	16.47	12.76	22.67	
	Fe_2O_3	6.34	6.18	4.93	3.78	6.32	1.68	
	MnO	0.18	0.20	0.19	0.21	0.34	0.74	
	MgO	10.55	11.08	11.02	10.39	11.94	4.59	
	CaO	0.015	0.022	0.004	0.005	0.84	0.045	
	Na_2O	0.21	0.18	0.07	0.16	0.40	0.38	
	K_2O	9.12	8.76	8.80	8.90	9.06	8.72	
	F	0.97	0.99	0.64	0.00	0.81	1.83	
	Cl	0.04	0.04	0.05	0.01	*	0.05	
	$\text{H}_2\text{O}(\text{cal.})$	3.53	3.55	3.71	4.03	3.53	2.98	
	Total	95.83	96	96.07	96.37	95.11	96.08	
	以阴离子为 Σ 计算的阳离子	Si	5.538	5.525	5.569	5.631	5.438	5.635
		Al^{VI}	2.462	2.475	2.431	2.369	2.562	2.365
Al^{IV}		0.39	0.506	0.429	0.477	0.114	0.918	
Ti		0.274	0.191	0.266	0.295	0.264	0.239	
Fe^{3+}		0.714	0.691	0.552	0.422	0.728	0.196	
Fe^{2+}		1.739	1.711	1.885	2.046	1.634	2.942	
Mn		0.023	0.025	0.024	0.027	0.044	0.097	
Mg		2.357	2.459	2.449	2.302	2.726	1.061	
Ca		0.002	0.004	0.001	0.001	0.138	0.007	
Na		0.06	0.053	0.02	0.046	0.119	0.113	
K		1.742	1.662	1.674	1.686	1.77	1.726	
CF		0.46	0.465	0.302	0	0.3925	0.8995	
CCl		0.0095	0.01	0.0125	0.0035	0.062	0.013	
OH		3.53	3.525	3.685	3.996	3.608	3.088	
$\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$		0.51	0.49	0.50	0.52	0.46	0.75	
$\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe} + \text{Mn})$		0.49	0.50	0.50	0.48	0.53	0.25	
X_{phl}	0.43	0.44	0.44	0.41	0.48	0.19		
$T(\text{因素交换温度})/^\circ\text{C}$	610	610	720	710	670	740		
$\log(f_{\text{H}^+}/f_{\text{HCl}})$	-0.25	-0.29	-0.32	-	-1.09	0.57		
$\log(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HF}})$	4.23	4.24	4.09	-	4.17	3.22		
结晶阶段	I						II	
$T(\text{结晶温度})/^\circ\text{C}$	610	660	720	740	670	740		
$\lg f_{\text{O}_2}$	-11	-13	-13.3	-14.1	-12.9	-15		

测试单位: 南京大学内生金属成矿机制研究国家重点实验室, DW1~4, WR-13 为黑云母花岗岩, DW38 为二云母花岗岩, 括号内数字为探针分析点数

207.0 MPa 条件下黑云母的 $\lg f_{\text{O}_2}-T$ 图解中, 根据 $T_{\text{Fe}^{3+}/100}/(T_{\text{Fe}^{3+}/\text{Mg}})$ 值和由大吉山岩体 I, II 阶段花岗岩黑云母成分得到黑云母结晶的温度和氧逸度值 (表 1)。从表 1 中可知, 本区 I 阶段黑云母花岗岩黑云母结晶温度在 640 C~740 C 之间, 氧逸度 (f_{O_2}) 条件在 $10^{-12.9} \sim 10^{-11.1}$ 之间。II 阶段二云母花岗岩黑云母结晶温度大约为 740 C, 氧逸度 (f_{O_2}) 大致为 10^{-11} 。两阶段花岗岩黑云母的结晶温度大致一致, 可是氧逸度却有较大变化, 最大有 2 个数量级的差别。说明两类花岗岩形成的氧化还原环境不同, 黑云母花岗岩形成环境更具氧化性。

4 花岗岩成岩意义

黑云母化学成分与岩石成分和形成构造环境有关, 据黑云母成分特点也能反映寄主岩石的成因类型和形成环境。在黑云母的化学成分中, MgO 含量可以反映岩石物质来源及成岩成矿作用的一些地球化学特征。一般幔源岩石是富镁黑云母, 而壳源岩石中黑云母富铁。张玉学利用铁镁氧化物的含量建立了区分壳源、壳幔混合以及幔源岩石图解^[10]。根据

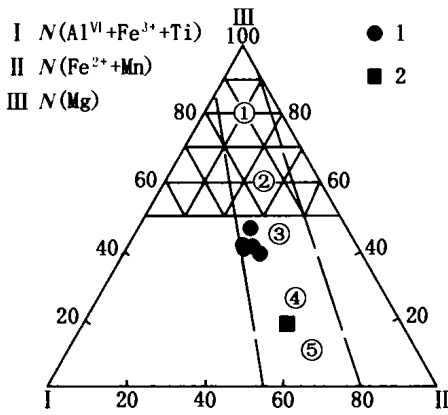


图1 花岗岩中黑云母分类图解(据文献[6]修改)(图例下同)

1. 黑云母花岗岩; 2. 二云母花岗岩; ①. 金云母; ②. 富镁黑云母; ③. 镁铁黑云母; ④. 富铁黑云母; ⑤. 铁叶云母

Fig. 1 Classification diagram of biotite in granite

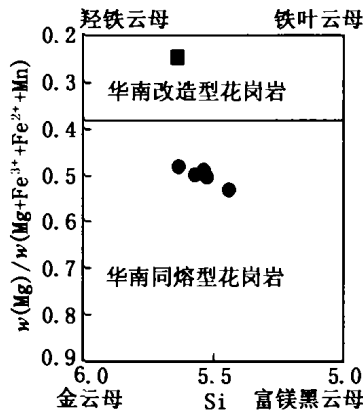


图2 黑云母 Si-(Mg/Mg+Fe³⁺+Fe²⁺+Mn) 图解(据文献[7]修改)

Fig. 2 Si-(Mg/Mg+Fe³⁺+Fe²⁺+Mn) diagram of biotite

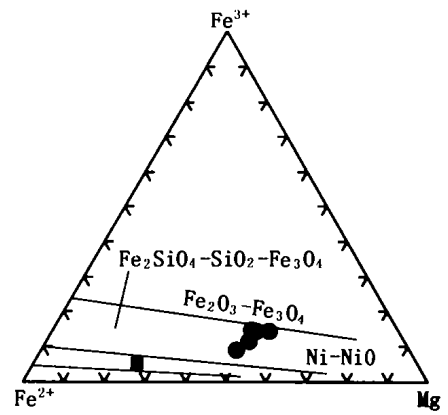


图3 大吉山花岗岩黑云母 Fe³⁺-Fe²⁺-Mg 图解(据文献[9]修改)

Fig. 3 Fe³⁺-Fe²⁺-Mn diagram of biotite in Dajishan granite

大吉山岩体黑云母化学成分,在 MgO-FeO-Al₂O₃ 三角图解^[1](图4)中, I 阶段黑云母花岗岩黑云母分布在造山带钙碱性花岗岩(C)区域,并且具有过铝质花岗岩的特点,很可能是两者过渡类型的岩石(样品点大多集中在 C,P 分界线处)。而 II 阶段二云母花岗岩落在过铝质花岗岩(P,S

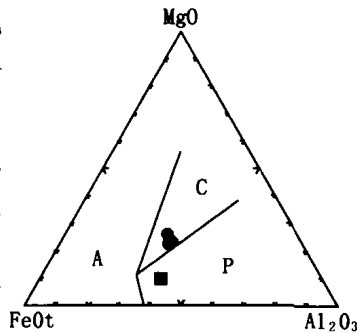


图4 黑云母 FeO-MgO-Al₂O₃ 相关图^[1]

A. 非造山带碱性花岗岩; P. 过铝质花岗岩; C. 造山带钙碱性花岗岩

Fig. 4 FeO-MgO-Al₂O₃ diagram of biotite^[1]

型花岗岩)区内。大吉山黑云母 I 阶段黑云母花岗岩中黑云母 MgO=11.00(5 个样品平均值), (Fe₂O₃+FeO)/(Fe₂O₃+FeO+MgO)=0.62~0.66 分布在壳幔岩石区(图5);

而 II 阶段二云母花岗岩中黑云母 MgO=4.588(3 个探针分析值平均), (Fe₂O₃+FeO)/(Fe₂O₃+FeO+MgO)=0.84, 在图5中分布在壳源岩石区。在 Mg-(Al^{VI}+Ti)-(Fe²⁺+Mn²⁺)三角图解中 I 阶段黑云母花岗岩也显示有壳幔混合来源的特点。也就是说大吉山

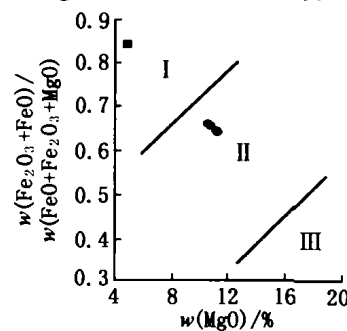


图5 黑云母成分与物质来源相关图^[10]

I. 壳源区; II. 壳幔混源区; III. 幔源区

Fig. 5 Relationship between the composition of biotite and the source^[10]

岩体形成初期有深部幔源物质加入,它的演化趋势是黑云母逐渐富铁,后期岩石受深部物质的影响逐渐减少。也就是说大吉山黑云母花岗岩成岩过程中可能存在玄武岩岩浆的底侵作用,这种底侵作用可能是成岩成矿的地球动力学背景之一。

5 与花岗岩熔体共存流体性质

利用黑云母中 F,Cl 含量,可以计算共存热液流体中 lg(f_{H₂O}/f_{HF}), (f_{H₂O}/f_{HCl}) 和 (f_{HF}/f_{HCl})^[2]。可以利用 Munoz(1992)^[2] 的逸度计算公式计算:

$$\lg(f_{H_2O})/(f_{HF})^{fluid} = 1000/T(2.37 +$$

$$1.1(X_{Mg})^{bio}) + 0.43 - \lg(X_F/X_{OH})^{bio}$$

$$\lg(f_{HF})/(f_{HCl})^{fluid} = -1000/T(1.22 +$$

$$1.65(X_{Mg})^{bio}) + 0.25 + \lg(X_F/X_{Cl})^{bio}$$

其中 X_F, X_{Cl}, X_{OH} 黑云母中 OH 位置的 F,Cl, OH 的摩尔分数; (X_{Mg})^{bio} Mg 与八面体离子总和的比值; T. 卤素交换温度/K。通过计算黑云母晶体中 OH, F, Cl 的摩尔分数,计算共存热液流体中 HF, HCl 的相对逸度比率(lg f_{HF}/f_{HCl})。从表1中可知与黑云母花岗岩共存的热液流体中 lg(f_{HF}/f_{HCl})^{fluid} 值为 -0.25~-0.32(平均值 -0.29), 而与二云母花岗岩共存的热液流体 lg(f_{HF}/f_{HCl})^{fluid} 值为 0.57。同时与二云母花岗岩共存流体的 lg(f_{H₂O}/f_{HF})^{fluid} 值(3.22)小于黑云母花岗岩值(4.09~4.23)。从上可以看出与两类花岗岩共存流体在化学成分上有较大的区别,与二云母花岗岩共存的流体 lg(f_{HF}/f_{HCl})^{fluid} 值明显大于与黑云母花岗岩共存流体值,而 lg(f_{H₂O}/f_{HF})^{fluid} 小于黑云母花岗岩共存流体值,说

明与二云母花岗岩共存流体更富氟, 钨成矿可能与二云母花岗岩关系更密切。随着岩浆演化的进程, 这种富氟的熔体或流体导致了含矿白云母花岗岩和大量含钨石英脉的形成, 可能是 W 与 F 形成稳定络合物迁移的结果。

6 结论与讨论

大吉山钨矿床两类含黑云母矿物的花岗岩中二云母花岗岩属于改造型花岗岩, 黑云母花岗岩落在华南同熔型花岗岩区, 具有华南改造型花岗岩的特征。从黑云母的成分特征来看, 黑云母花岗岩是壳幔混合的产物, 而 II 阶段二云母花岗岩属壳源花岗岩。也就是说大吉山黑云母花岗岩成岩过程中可能存在玄武岩岩浆的底侵作用, 这种底侵作用可能是成岩

成矿的地球动力学背景之一。黑云母是钨主要的载体矿物^[12], 随着岩浆演化, 岩体中黑云母含量逐渐减小, 使得大量的成矿元素钨和矿化剂 F, Cl 等进入了岩浆热液流体。

两类花岗岩形成的氧化还原环境不同, 黑云母花岗岩形成环境更具氧化性。与二云母花岗岩共存的流体 $\lg(f_{\text{HF}}/f_{\text{HCl}})$ 值明显大于与黑云母花岗岩共存流体值, 表明前者更富氟。同时本区后两期花岗岩(二云母花岗岩和白云母花岗岩)的微量元素对 K/Rb, Y/Ho, Zr/Hf 以及 Nb/Ta 存在明显的分异, 说明在二云母花岗岩和白云母花岗岩演化过程中, 发生流体-熔体相互作用, 同时分异出了大量的富含富含钨等成矿元素和矿化剂 F 的热液流体。它们侵位于上赋围岩中, 沿着近东西向的断层, 形成了著名的大吉山钨矿床。

参考文献

- [1] Abdel-Rahman A M. Nature of Biotites from Alkaline, Calc-alkaline, and Peraluminous Magmas[J]. *Journal of Petrology*, 1994, 35: 525-541.
- [2] Munoz J L. Calculation of HF and HCl fugacities from biotite compositions: revised equations [J]. *Geol Soc Am Abstr*, 1992, programs 24, A221.
- [3] Selby D, Nesbitt B E. Chemical composition of biotite from the Casino porphyry Cu-Au-Mo mineralization, Yukon, Canada; evaluation of magmatic and hydrothermal fluid chemistry [J]. *Chemical Geology*, 2000, 171: 77-93.
- [4] 郑巧荣. 由电子探针分析值计算 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} [J]. *矿物学报*, 1983, 1: 55-62.
- [5] 孙恭安, 史明魁, 张宏良, 等. 大吉山花岗岩体岩石学、地球化学及成矿作用的研究. *南岭地质矿产科研报告集(2)* [M]. 武汉: 武汉中国地质大学出版社, 1989, 326-361.
- [6] Foster M D. Interpretation of the Composition of trioctahedral Micas [J]. *U S Geol Survey Prof Paper*, 1960, 354-B.
- [7] 彭花明. 杨溪岩体中黑云母的特征及其地质意义 [J]. *岩石矿物学杂志*, 1997, 16(3): 271-281.
- [8] 徐克勤, 孙鼎, 王德滋, 等. 华南花岗岩成因与成矿 [A]. 见: 徐克勤, 涂光焱. *花岗岩地质和成矿关系(国际学术会议论文集)* [C]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1986, 1-20.
- [9] Wones D P and Eugster H P. Stability of biotite: experiment, theory, and application [J]. *The American Mineralogist*, 1965, 50: 1 228-1 272.
- [10] 张玉学. 阳储岭斑岩钨钼矿床地质地球化学特征及其成因探讨 [J]. *地球化学*, 1982, 2: 122-132.
- [11] 叶瑛. 论华南钨矿化花岗岩及有关黑钨矿石英脉和矽卡岩型钨矿床的形成机制 [D]. 南京大学博士论文, 1985: 1-154.

COMPOSITIONAL CHARACTERISTICS AND PETROLOGICAL SIGNIFICANCE OF THE BIOTITE IN THE DAJISHAN GRANITE, JIANGXI PROVINCE

JIANG Guo-hao^{1,2}, HU Rui-zhong¹, XIE Gui-qing¹, ZHAO Jun-hong¹

- (1. Key Lab. of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China;)
(2. State Key Laboratory for Mineral Deposit Research, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The compositional characters of the biotites of the Dajishan granites were discussed in this paper. The biotite in the biotite granite is Fe-Mg biotite and the biotite of the two-mica granite is Fe-rich biotite. The biotite granite was originated from the blend of the crust and the mantle substance and the two-mica granite was crust granite. During the formation of biotite granite, there existed the underplating of the basalt magma and the hydrothermal fluid exsolution. The underplating of the basalt magma may be a favourable dynamic background for the formation of the granite and the tungsten deposit. Based on the data of the composition of the biotites from the Dajishan granite, the hydrothermal fluid in the two-mica granite was enrich in fluorine. Maybe this hydrothermal fluid rich in fluorine and tungsten formed the famous Dajishan tungsten deposit.

Key words: Dajishan tungsten deposit; granite; biotite; geochemistry; fluid fractionation